Ueber die

Einwirkung des Propionaldehyds auf Anilin bei Gegenwart concentrirter Salzsäure.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät

der Universität Basel

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

F. X. Kugler,

gepr. Lehramtscandidat aus Königsbach (Rheinpfalz).

Speyer.

Druck der Jäger'schen Buchdruckerei.

1886.

Ueber die

Einwirkung des Propionaldehyds auf Anilin bei Gegenwart concentrirter Salzsäure.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät

der Universität Basel

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

F. X. Kugler,

gepr. Lehramtscandidat aus Königsbach (Rheinpfalz).

Speyer.

Druck der Jäger'schen Buchdruckerei.

1886.

Meinen

lieben Eltern

dankbar

zugeeignet.

Vorwort.

Vorliegende Untersuchung, deren wesentlichsten Ergebnisse ich bereits vor mehr als Jahresfrist in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (B. XVII. 1714) veröffentlicht habe, ist in dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule München ausgeführt worden.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. v. Miller, dem ich die Anregung hiezu verdanke und der mich stets in freundlichster Weise mit seinem werthvollen Rathe unterstützt hat, spreche ich hiemit für das mir geschenkte Wohlwollen und Vertrauen meinen herzlichsten Dank aus.

Auch meinem sehr verehrten Professor, Herrn Dr. K. Haushofer, fühle ich mich für einige mir gütigst ausgeführte Krystallmessungen zu grossem Dank verpflichtet.

Schliesslich kann ich es bei Abfassung dieses Schriftchens, das gewissermassen den Abschluss meines Hochschulstudiums bildet, nicht unterlassen, dankbaren Sinnes auch meines früheren, hochgeschätzten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. E. Erlenmeyer zu gedenken, unter dessen bewährter Leitung ich meine ersten chemischen Arbeiten ausgeführt und den Grund zu meinem Berufsstudium gelegt habe.

Weihnachten 1885.

Der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548820_0102

Einleitung.

Die Synthese von im Pyridinkerne substituirten Chinolinen auf einfache Weise war bis in die neueste Zeit herein eine ungelöste Aufgabe geblieben. Zwar haben schon Baeyer u. Jacson [1]) ausgehend vom Athylhydrocarbostyril durch successive Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Jodwasserstoffsäure ein Alkylderivat, das β-Aethylchinolin, dargestellt. Doch mehr als ein reintheoretisches Interesse konnte diese Darstellungsweise nicht beanspruchen; denn zu der Umständlichkeit der Methode kam noch die Schwierigkeit ihrer weiteren Ausdehnung Dagegen gelang es Skraup durch seine einer allgemeinen Anwendung fähige Chinolinsynthese mit grosser Leichtigkeit zu Derivaten des Chinolins zu gelangen. Durch Anwendung von Toluidin statt des Anilins stellte dieser Forscher Toluchinoline, überhaupt solche Chinoline dar, welche ein Alkyl oder auch ein Saureradical im Benzolkerne enthalten. Da jedoch als eine Componente stets das Glycerin fungirte, während nur die Amine eine Variation erfuhren, so konnte man auf diese Weise nicht im Pyridinkern substituirte Chinoline erwarten. Die Lösung des Problems, die Sythese der weit interessanteren Körper der letzteren Art auszuführen, war Doebner und v. Miller vorbehalten. Bald nachdem Skraup's Methode bekannt geworden, haben die genannten Forscher in richtiger Erkenntniss der bedeutenden Rolle, welch das aus dem Glycerin entstehende Acroleïn im Skraup'schen Chinolinprocesse spielt, an Stelle des Glycerins das Glycol eingeführt, das nach Nevolé unter dem Einfluss wasserentziehender Substanzen das Homologe des Acroleïns, den Crotonaldehyd liefern und so zu einem methylirten Chinolin führen musste.

---

[1]) B. B. XIII, 115.

Die Erwartungen wurden durch das Experiment bestätigt. Doebner und v. Miller gelangten so zu einem Körper, den sie als ein im Pyridinkerne und zwar in der α-Stellung methylirtes Chinolin erkannten und mit dem Namen „Chinaldin" bezeichneten. Bald darauf wurde die neue Base von E. Jacobsen und C. L. Reimer auch im Theer entdeckt und die Farbenindustrie hat es verstanden, das daraus gewonnene Chinaldin zur Herstellung gelber Farbstoffe sich nutzbar zu machen.

Der Darstellung des Chinaldins aus Glycol liessen Doebner und v. Miller noch weitere folgen. Nachdem für sie feststand, dass die Bildung des Acroleïns Vorbedingung zur Entstehung des Chinaldins sei, liessen sie auch den Acetaldehyd, dessen Fähigkeit, mit concentrirter Schwefelsäure in Crotonaldehyd überzugehen, Kekulé nachgewiesen hatte, unter den gleichen Bedingungen wie früher auf Anilin einwirken und kamen so gleichfalls zum Chinaldin. Ebenso wurde ihr Versuch, den sie mit Milchsäure anstellten, mit dem gleichen Erfolge gekrönt. Durch die Erfahrungen von Skraup, dass Crotonaldehyd selbst mit Anilin Chinaldin bildet, wurden die Anschauungen von Doebner und v. Miller über die Rolle des ungesättigten Aldehyds vollends als richtig bewiesen.

Nach diesen schönen Resultaten gelang es auch anderen Chemikern, neue Methoden zur Gewinnung von Chinaldin aufzufinden. So wurde dasselbe von E. Fischer und H. Kuzel[1]) durch Reduction des Orthonitrocinnamylacetessigesters mittelst Zinnchlorür erhalten. In naher Beziehung hiezu steht die Darstellung des Chinaldins aus Orthonitrobenzylidenaceton von Drewsen[2]). In der Folge wurde diese Base auch von Friedländer und Göhring[3]) durch

1) B. B. XVI. p. 163.
2) B. B. XVI. p. 1953.
3) B. B. XVI p. 1833.

Einwirkung von Natronlauge auf das wässerige Gemisch von Orthoamidobenzaldehyd und Aceton dargestellt. Schliesslich sei noch der Chinaldinsynthese von Knorr[1]) gedacht, welcher durch Condensation von Anilin mit Acetessigester zuerst das Oxymethylchinolin erhielt, das er durch Reduction mittelst Zinkstaub in Chinaldin überführte.

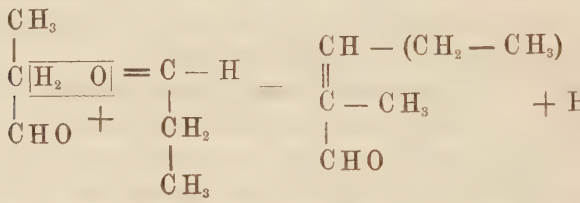
War durch diese Reihe von Synthesen ein erfreulicher Fortschritt der Erkenntniss auf dem noch dunkeln Gebiete der Alkaloïde geschehen, so versprachen doch die Folgerungen, welche die Entdecker des Chinaldins aus dem Auftreten eines Acroleïnderivates zogen, die Darstellung noch weiterer Chinolinabkömmlinge. Nach den Anschauungen von Doebner und v. Miller mussten alle ungesättigten Aldehyde mit primären aromatischen Aminen zu Chinolinbasen führen. Und in der That zeigte sich nach ihren Versuchen auch der Zimmtaldehyd, das einzige noch bekannte substituirte Acroleïn, zur Chinolinbildung fähig. Durch Condensation von Zimmtaldehyd mit Anilin erhielten Doebner und v. Miller das α-Phenylchinolin, das Analogon des Chinaldins.

Auf die Anwendung des Acetaldehyds und Zimmtaldehyds schien jedoch vorerst die Ausdehnung der Chinolinsynthese beschränkt und nur durch eine Variation der Amine war Aussicht vorhanden, zu neuen Basen zu gelangen.

Für den Ausbau der Doebner - v. Miller'schen Reaction war es daher von eminentem Interesse, als es Lieben und Zeisel[2]) gelang, mittelst Natriumacetat aus Propionaldehyd ein bisher unbekanntes Acroleïn, das α-Methyl-βaethylacroleïn zu erhalten. Die Condensation des Propionaldehyds findet nach Lieben und Zeisel in der Weise statt, dass das O eines Molekyls mit dem H_2 der α—CH_2-Gruppe des andern austritt und dass die beiden afficirten C-Atome ihre freigewor-

1) B. B. XVI p. 2593.
2) W. M. 1883 S. 10.

denen Valenzen gegen einander austauschen. Auf diese Weise musste sich also ein homologes Acroleïn bilden, wie aus nachstehender graphischen Darstellung des Processes ersichtlich ist.



Der Versuch, mit dem neuen ungesättigten Aldehyd zu einem Chinolinkörper zu gelangen, war ausserordentlich verlockend und Herr Prof. v. Miller hat mich daher alsbald veranlasst, den Aldehyd von Lieben und Zeisel der Einwirkung auf Anilin und conc. Salzsäure zu unterwerfen.

Bei der Wiederholung der Lieben-Zeisel'schen Synthese begegnete ich grossen Schwierigkeiten, so dass eine genügende Beschaffung des Ausgangsmaterials zu meiner Arbeit in weite Ferne gerückt schien. Da ergab sich noch zu rechter Zeit die Erwägung, dass es ja auch bei der Chinaldinsynthese nicht nöthig war, den Crotonaldehyd anzuwenden, sondern dass der gewöhnliche Aldehyd in einer Operation durch die concentr. Salzsäure in den Crotonaldehyd übergeführt wurde und ohne dass man ihn zu isoliren brauchte bei Anwesenheit von Anilin sich mit demselben zu Methylchinolin condensirte.

Das Gleiche war bei dem Homologen des Aldehyds, dem Propionaldehyd zu erwarten. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt und es gelang mir so in glatter Weise das gewünschte Chinaldin in beliebiger Menge zu bekommen.

Was die Constitution dieses Chinolinderivates anlangte, so war, vorausgesetzt, dass seine Bildung der Chinaldinsynthese analog verlief, ein α-Aethyl-β-methylchinolin zu er-

warten, denn der Aldehyd von Lieben und Zeisel hatte ja nach dem Ergebnisse dieser Forscher, wie oben erwähnt, die Zusammensetzung $CH(C_2H_5) = C(CH_3) - CHO$. Auch diese Annahme hat sich, wie in Folgendem nachgewiesen werden soll, bestätigt.

Condensation von Propionaldehyd mit Anilin bei Gegenwart concentrirter Salzsäure.

Um das A-Aethyl-β-methylchinolin darzustellen, verfährt man zweckmässig in folgender Weise:

Anilin (1 Molekül) wird etwa mit der doppelten Gewichtsmenge concentrirter Salzsäure in einem Kolben gemischt und dieser nach Abkühlung des Inhalts mittelst eines doppeltdurchbohrten Korkes mit einer gutschliessenden Kugelhahnbürette und einem aufsteigenden Kühler verbunden. Um die bei der Reaction aufsteigende Wärme zu mässigen, setzt man den Kolben in eine Schale mit kaltem Wasser. Durch die Burette lässt man die berechnete Menge Propionaldehyd (dem Gewichte zweier Moleküle entsprechend) allmählich und unter öfterem Umschütteln zufliessen. Das ausgeschiedene Anilinchlorhydrat löst sich langsam auf, die Reactionsmasse wird dickflüssig und stellt schliesslich eine klare, honniggelbe, in ihrer Consistenz etwa der engl. Schwefelsäure vergleichbare Flüssigkeit dar.

Bezüglich der richtigen Leitung des Processes verdient Folgendes hervorgehoben zu werden. Das Kühlwasser soll die Temperatur von 40° nicht überschreiten; verschiedene Versuche haben nämlich zu dem Resultat geführt, dass die Reaction innerhalb der Temperaturgrenze von 20—40° in Hinsicht auf die Ausbeute an Aethylmethylchinolin am günstigsten verläuft. Eiskühlung, sowie ein gänzliches Unterlassen des Kühlens sind gleich unzweckmässig; im ersteren Fall ist die Einwirkung des Aldehyds eine zu träge, im letzteren dagegen nimmt man ein stürmisches Aufkochen der Reactionsmasse wahr, welche sich zu einer zähen Masse verdickt und bei der weiteren Behandlung grösstentheils

hochsiedende Nebenproducte liefert, während das Aethylmethylchinolin sich nur in untergeordnetem Maasse bildet. Weiterhin ist zu beachten, dass die Einwirkung des Aldehyds langsam zu geschehen hat; hält man diese Vorschrift ein, so gelingt es bei Anwendung eines geringen Ueberschusses an Aldehyd alles Anilin in den Bereich chemischer Reaction zu ziehen, während, wenn zu eilig zugegeben, selbst ein bedeutender Ueberschuss an Aldehyd nicht verhüten kann, dass eine beträchtliche Menge Anilins unangegriffen bleibt.

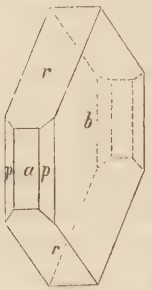
Die durch Condensation erhaltene dicke Flüssigkeit wird zur Vollendung der Reaction noch etwa 3 Stunden im Wasserbade erhitzt und dann mit viel Wasser verdünnt. In der wässerigen Lösung befindet sich das salzsaure Salz der gesuchten Basis, während das Auftreten einer Trübung die Gegenwart einer schwachen Base verräth, die einen widerlichen Geruch besitzt und mit Aether weggenommen wird. Aus der mittelst Aether gereinigten salzsauren Lösung wird durch Natronlauge die Rohbase abgeschieden. Dieselbe wird mit Aether aufgenommen, die so erhaltene Lösung mit Aetzkali getrocknet und das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel der fractionirten Destillation unterworfen.

Zunächst destillirt in nicht unerheblicher Menge eine anilinhaltige Fraction zwischen 200—230 °, sodann die Hauptmenge zwischen 260° und 280°, endlich noch über 300° ein dickölіger, basischer Körper in geringerer Menge. Aus der bei 260—80° siedenden Fraction, welche beim Abkühlen grossentheils erstarrt, wird durch Abpressen und Krystallisiren aus Aether die neue Base isolirt.

Will man auf die bei der Condensation entstandenen Nebenproducte keine Rücksicht nehmen, so kann man sie durch Zerstörung entfernen, indem man auf folgende Weise verfährt. Die Reactionsmasse wird mit Wasser auf das 10fache Volumen verdünnt und dann so lange eine Lösung von Kaliumnitrit hinzugegeben, bis eine starke Entwickelung

rother Dämpfe eintritt. Man erhitzt dann die Flüssigkeit mehrere Stunden im Wasserbad, befreit schliesslich die Flüssigkeit von dem öfters auszukochenden schwarzen Harze und gewinnt aus der salzsauren Lösung die Base nach der oben angegebenen Methode. Auf diese Weise erhält man noch braungefärbte, doch sogleich krystallisirende Base, die man durch 2 maliges Destilliren aus einer Retorte ganz rein weiss erhält. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 60 % des angewandten Anilins.

Die neue Base schmilzt bei 56° (uncorr.), siedet unzersetzt bei 268—69° (B. 711 mm) und besitzt den charakteristischen Chinolingeruch. In Wasser ist sie ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol, Benzol und Aether; aus letzterem krystallisirt sie in grossen, schön ausgebildeten Prismen, die Herr Prof. Haushofer zu messen die Freundlichkeit hatte und folgendermassen beschreibt:



Krystallsystem rhombisch

a : b : c = 0,8759 : 1 : 0,5177.

Ziemlich grosse farblose Krystalle der Combination $\infty \breve{P} \infty$ (010) = b, $\infty \bar{P} \infty$ (100) = a, $\bar{P} \infty$ (101) = r, ∞P (110) = p, gewöhnlich tafelförmig nach der Fläche b, seltener nach der Fläche a: an den meisten Krystallen ist p nicht oder nur sehr untergeordnet entwickelt, so dass sie als anscheinend hexagonale Tafeln auftreten. — Ebene der optischen Axen $\infty \breve{P} \infty$; auf den Flächen r tritt je eine Axe aus; für Luft ist die 1. Mittellinie die Axe c.

	Gemessen:	Berechnet:
r : a =	*120°35′	— —
p : a =	*138 47	— —
r : r =	118 50	118° 50′ (oben)
r : p =	112°29	112 30.

Mit Wasserdämpfen ist die Base in geringerem Maasse flüchtig als Chinolin und Chinaldin. Nach den analytischen Resultaten kommt dem neuen Körper die Formel $C_{12}H_{13}N$ zu.

1. 0,2350 gr. Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,7250 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,19975 gr. C und 0,1654 gr. Wasser, entsprechend 0,0184 gr. H.

2. 0,1835 gr. Substanz ergaben 13,8 cc N bei 16° und 725 mm B.

Berechnet für $C_{12}H_{13}N$:		Gefunden:	
C	84,21	 84,15	— p. Ct.
H	7,62	 7,82	— „
N	8,18	. . . . . —	8,35 „

Verhalten der Base $C_{12}H_{13}N$ gegen Säuren und einige Metallchloride.

Zur vollständigeren Charakterisirung der vorliegenden Base wurden verschiedene Salze derselben einer genaueren Untersuchung unterzogen.

Das **Sulfat**, $C_{12}H_{13}N . SO_4H_2$

war von allen Salzen am schwierigsten zu erhalten. Kleine, wasserhelle Prismen des Salzes gewinnt man, indem man zur Base gerade so viel verdünnte Schwefelsäure gibt, als zu ihrer Auflösung erforderlich ist und das Wasser über Schwefelsäure verdunsten lässt. Aus alkoholischer Lösung erhält man das Salz in seideglänzenden Nadeln. Ueber Schwefelsäure oder bei 100° getrocknet erleidet es keinen Gewichtsverlust; es ist wasserfrei. Die Schwefelsäurebestimmung führte zur obigen Formel des sauren Salzes.

0,2356 gr. Substanz ergeben 0,2030 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0854 gr. H_2SO_4

berechnet für: $C_{12}H_{13}N . SO_4H_2$		gefunden
H_2SO_4. . . .	36,43	 36,25

Leichter als das besprochene Salz erhält man das **salpetersaure Salz.** $C_{12}H_{13}N . HNO_3 . H_2O$. Behufs Darstellung desselben löst man die Base in wässrigem Alkohol und setzt überschüssige Salpetersäure zu. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich hübsche farblose Prismen ab. Wie in Alkohol, sind dieselben auch in Wasser ziemlich leicht löslich. Bei 83—85° schmilzt es in seinem Krystallwasser. Dieses entweicht bei 12stündigem Stehen über Schwefelsäure vollständig. Durch längeres Erhitzen auf 100° erleidet es eine nur unbedeutende Zersetzung.

Zur Feststellung der Formel wurde eine Stickstoff- und eine Wasserbestimmung ausgeführt.

1. 0,2022 lufttrockene Substanz ergaben 20,5 cc. N bei 716^{mm} B. und 20°.

2. 0.4635 gr. Substanz verloren über Schwefelsäure 0,033 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{12}H_{13}N . HNO_3 . H_2O$		Gefunden:
N	11,11	10,91 p. Ct.
H_2O . . .	7,14	7,12 „

Am schönsten krystallisirt das **Chlorhydrat.** $C_{12}H_{13}N . HCl . H_2O$.

Dasselbe wird auf folgende Weise gewonnen: Man versetzt die Base mit überschüssiger Salzsäure und dampft auf dem Wasserbade so lange ein, bis alle überschüssige Salzsäure verjagt ist und der Rückstand erstarrt. Dieser wird mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen und die Lösung so lange mit Aether versetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht, welche man durch einen Tropfen Alkohol wieder aufhebt. Aus der so erhaltenen Lösung scheiden sich alsbald hübsche, glänzende Prismen ab. Ueberschüssige Salzsäure verhindert die Abscheidung. In Wasser und Alkohol ist das Chlorhydrat ausserordentlich löslich und kann aus diesen Lösungsmitteln nur schwer erhalten werden. Es bleibt hiebei

ein Syrup zurück, aus dem sich nach sehr langem Stehen an der Luft schöne wasserhelle Prismen absetzen, die zum Unterschied von den aus Alkohol-Aether erhaltenen nach Monaten noch glasglänzende Flächen zeigen. Beim Erhitzen auf 100° erleiden die Krystalle Gewichtsverlust. Die nachstehenden Analysenresultate geben über die Zusammensetzung des Salzes Aufschluss.

1. 0,2130 g. lufttr. Substanz ergaben 0,1348 gr. AgCl, entsprechend 0,0334 g. Cl.

2. 0,6948 gr. lufttr. Substanz ergaben bei 100° getrocknet 0,0552 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{12}H_{13}N.HCl.H_2O$		Gefunden
Cl	15,74	15,70 p. Ct.
H_2O . . .	8,01	7,95 „

Um auch das Verhalten des Aethylmethylchinolins gegen schwache Säuren kennen zu lernen, wurde die Darstellung des Acetats versucht. Man erhält dasselbe auch in der That, wenn man die Base in verdünnter Essigsäure löst und die Flüssigkeit verdunsten lässt, in langen, farblosen Prismen, die jedoch schon nach ganz kurzer Zeit unter Abgabe von Essigsäure sich trüben und schliesslich nur die reine Base enthalten.

Von den schwerlöslichen, einfachen Salzen der Base sind das Pikrat und das Chromat nachstehend beschrieben.

Das **Pikrat,** $C_{12}H_{13}N.C_6H_3N_3O_7$.

Das pikrinsaure Salz des Aethylmethylchinolins erhält man in der Weise, dass man die Base in kochender wässeriger Lösung von Pikrinsäure auflöst und die klare Lösung erkalten lässt. Das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Pikrat setzt sich in äusserst feinen, citronengelben Nadeln ab. In schönen prismatischen Gebilden erhält man es durch Vermischen der alkoholischen Lösung der Base und einer kaltgesättigten Lösung von Pikrinsäure in Alkohol. In

diesem Lösungsmittel löst sich das Pikrat in der Kälte bedeutend mehr, als im Wasser.

Zur Bestätigung obiger Formel folgen die Analysenbelege:

0,1855 gr. Substanz ergaben 0,3666 g. CO_2, entsprechend 0,0999 gr. C und 0,0670 gr. H_2O, entsprechend 0,00745 g. H.

Berechnet für $C_{12}H_{13}N.C_6H_3N_3O_7$		gefunden
C	54,00 . . .	53,92 p. Ct.
H	4,00 . . .	4,02 „

Das **Chromat,** $(C_{12}H_{13}N)_2Cr_2O_7H_2$,

wird leicht durch Vermischen einer heissen verdünnten Chromsäurelösung mit der ebenfalls heissen Lösung des Sulfats in gelbbraunen glänzenden Prismen gewonnen, welche in heissem Wasser ziemlich, in kaltem sehr wenig löslich sind. Bewahrt man das Salz längere Zeit am Licht auf, so färbt sich dasselbe dunkler, was von theilweiser Zersetzung herrührt. Ein nach etwa 14tägigem Aufbewahren analysirtes Salz enthielt 0,8% Cr_2O_3 zu viel. Diese Neigung zur Zersetzung zeigt sich namentlich bei höherer Temperatur; bei 100° wird es tiefbraun und rasch auf 140° erhitzt verpufft es.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes hatte folgendes Resultat:

0,2375 g. Substanz gaben 0,0647 gr. Cr_2O_3.

Berechnet für $(C_{12}H_{13}N)_2Cr_2O_7H_2$:		Gefunden:
Cr_2O_3 . . .	27,27 . . .	27,24 p. Ct.

Verhalten des Chlorhydrats des Aethylmethylchinolins gegen Metallchloride.

Das **Platindoppelsalz** $(C_{12}H_{13}NHCl)_2PtCl_4$

wird erhalten, indem man heisse Lösungen von Chlorhydrat und Platinchlorid mit einander vermischt. Das Salz scheidet sich sofort in gelben Nadeln aus, welche in kaltem Wasser

nur wenig löslich sind. Bei langsamem Verdunsten gelangt man zu gut ausgebildeten tafelförmigen Zwillingskrystallen. Die Analyse führte zur Formel des wasserfreien Salzes.

0,2005 g. Substanz gaben 0,0515 g. Pt.

Berechnet für $(C_{12}H_{13}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt . . . 25,88	25,68 p. Ct.

Das **Quecksilberchloriddoppelsalz,** $HgCl_2 . ClC_{12}H_{14}N$,

wird als nadelförmiger, weisser Niederschlag erhalten, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Mercurichlorid versetzt. In heissem Wasser löst es sich in nicht unbedeutender Menge, dagegen ist es in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich. Das lufttrockene Salz erleidet weder über Schwefelsäure, noch bei 100° Gewichtsverlust. Obige Formel ergibt sich aus folgender Quecksilberbestimmung:

0,2714 gr. Substanz lieferten bei der Fällung mit SH_2 0,1304 gr. HgS (bei 100° getrocknet), entspr. 11242 gr. Hg.

Berechnet für die Formel $HgCl_2$ $ClC_{12}H_{14}N$	Gefunden
Hg . . . . . 41,70 . .	41,43 p. Ct.

Aehnlich wie Platinchlorid und Quecksilberchlorid bildet auch Zinnchlorür mit dem Chlorhydrat der Base ein schön krystallisirendes Doppelsalz, das sich in kaltem, namentlich aber in heissem Wasser viel leichter löst als das Quecksilbersalz. Aus heissem Wasser erhält man das Stannosalz in zolllangen farblosen Nadeln.

Besonders schön krystallisirende Verbindungen bildet das Aethylmethylchinolin mit Alkyljodiden.

Das **Jodmethylat,** $C_{12}H_{13}N . CH_3J$,

gewinnt man durch Erwärmen der Base mit Jodmethyl (im Verhältniss ihrer Molekulargewichte gemischt) auf dem Wasserbade. Die Vereinigung findet schon bei mittlerer Temperatur des Wassers statt und ist nach 20 Minuten schon beendigt. Das erstarrte Rohdroduct wird durch Umkrystal-

lisiren gereinigt. Es ist in heissem Alkohol, sowie in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus ersterem in blätterförmigen Gebilden, aus letzterem in citronengelben Nadeln. In Aether ist es unlöslich. Bei einer Temperatur von 196° schmilzt es unter gleichzeitiger Zersetzung: es zerfällt in seine Componenten, die Base $C_{12}H_{13}N$ (Schp. 56°) und CH_3J.

Eine an einem aus Alkohol krystallisirten Präparat ausgeführte Jodbestimmung ergab Folgendes:

0,2085 gr. Substanz lieferten 0,1514 gr. AgJ, entsprechend 0,0848 gr. J.

Berechnet für $C_{12}H_{13}N.CH_3J$		gefunden
J . . .	40,48	. . . . 40,70 p. Ct.

Erhitzt man die mit KOH versetzte Lösung des Jodmethylats einige Zeit auf dem Wasserbade, so bildet sich wie beim Chinaldin ein rother Farbstoff, der im Alkohol löslich ist.

Wie das Jodmethyl verbindet sich, wenn auch weit schwieriger, das Isopropyljodid mit der Base. Die Vereinigung beider Körper wird durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erreicht. Das Jodisopropylat krystallisirt aus Alkohol in grossen, grünlichen Prismen.

Methylammoniumbase des Aethylmethylchinolins.

Wie das Jodmethylat des Chinolins und Chinaldins wird auch das des Aethylmethylchinolins nicht allein durch Silberoxyd, sondern auch und mit Leichtigkeit durch Kalilauge unter Abscheidung eines öligen Körpers zersetzt. (Das überschüssige Silberoxyd scheint dabei verändert zu werden, da es eine schwarze Farbe annimmt.) Das neue Product lässt sich mittelst Aether extrahiren und nach dessen Verdunsten als gelbes, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel gewinnen. Der eigenthümlich, nicht unangenehm riechende Körper erweist sich durch sein Vermögen, Lacmus zu bläuen und Salze zu bilden, als eine kräftige

Base. Aus der Luft vermag dieselbe Kohlendioxyd zu absorbiren. Luft und, wie es scheint, auch Licht wirken rasch auf sie ein: sie färbt sich schon nach wenigen Stunden braun. Nach mehrtägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure erhält man wohl einen krystallisirten Körper, doch ist derselbe nicht löslich im Aether; der übrige Theil des Oeles verharzte vollständig. Eine Analyse war daher schlechterdings nicht auszuführen.

Die Salze der vorliegenden Base sind zum Theil nicht weniger unbeständig als die Basis selbst. Sie zersetzen sich beim Kochen ihrer Lösungen. Das Chlorhydrat erhält man in schönen, weissen Nadeln, wenn man die frisch bereitete Base mit Salzsäure übergiesst; in kaltem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, aber beim Kochen nimmt seine Lösung eine schmutzige Trübung an. Ebenso verhält sich das Sulfat und das Platindoppelsalz. Ersteres erhält man am besten durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit concentr. Schwefelsäure. Das so ausgeschiedene Sulfat löst sich durch gelindes Erwärmen auf und scheidet sich beim Erkalten in schönen, glänzenden Schuppen aus. Das Platinat lässt sich aus der wässrigen Lösung kaum erhalten; auch hier vermischt man zweckmässig die alkoholischen Lösungen von Platinchlorid und salzsaurem Salz der Ammoniumbase. Durch Verdunsten des Alkohols erhält man grosse, rothbraune Prismen des Doppelsalzes, das sehr hygroskopisch ist. Das Pikrat der Base zeichnet sich sowohl durch seine Beständigkeit, als auch durch die Schönheit seiner Krystallisation aus; es ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus beim Verdunsten in gelben, radiären Prismen. Ebenso bildet die Ammoniumbase ein sehr beständiges, in gelben Nadeln krystallisirendes Chromat.

Während sich das Jodmethylat durch Erhitzen in seine Componenten spalten lässt, konnte aus der Ammoniumbase

das Aethylmethylchinolin nicht regenerirt werden; ebenso wenig liess sich eine Abtrennung von Alkohol nachweisen. Dagegen entstieg dem Zersetzungsproducte ein eigenthümlicher Geruch, der auf die Bildung eines neuen Körpers schliessen lässt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich hierbei ein trialkylirtes Chinolin bildet. Diese Anschauung gründet sich auf die Erfahrungen Skraup's (Wiener Sitzungsberichte 1880 p. 593), sowie A. Bernthsen's und W. Hess' (B. B. XVIII. p. 29), welche das durch Zersetzung des Jodmethylchinolins mit Kali entstehende Oel der trockenen Destillation unterwarfen und hierbei zu einem methylirten Chinolin gelangten.

Was die Frage über die Constitution der Chinoliniumbasen betrifft, so sei auf die literarische Fehde der Herren Bernthsen und Claus hingewiesen, deren Ausgang jetzt als entschieden gelten dürfte.

Claus hat bekanntlich (B. B. p. 410), gestützt auf die Erfahrung, dass die Salze jener Basen durch Alkalien zerlegbar, dass die Basen im Aether löslich seien und ihnen die Eigenschaft zukomme, kohlensaure Salze zu bilden, welche schon beim Trocknen ihre Säure verlieren, der ganzen Körperklasse die Berechtigung zu der Bezeichnung „Ammoniumbasen" abgesprochen. Er bestreitet die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in diesen Körpern und lässt dieselben aus den Jodalkylaten durch Austritt von Halogenwasserstoff entstehen. Solange nur die Chinoliniumbase bekannt war, nahm dieser Forscher eine dreifache Bindung des α-Kohlenstoffs im Pyridinkern mit dem N an. Nachdem aber von Bernthsen die analoge Verbindung des Chinaldins dargestellt worden, war eine derartige Bindung ausgeschlossen. Die Existenzfähigkeit der von Bernthsen erhaltenen Flavo iniumbasen liess nur noch dem β-Kohlenstoff die Möglichkeit übrig, seine eventuell freigewordene Valenz dem Stickstoff zuzuwenden. Die von mir oben beschriebene Base entzieht, weil sie ein

α-β-substituirtes Chinolin ist, auch dieser Hoffnung den Boden. Will man jedoch die Claus'sche Formel à tout prix festhalten, so muss man jedem C-atom des Pyridinkerns, welches jeweils noch mit keinem Alkyl verbunden ist, die Fähigkeit zuerkennen, bei der Darstellung der Chinoliniumbasen aus den Jodalkylaten seinen H in Gemeinschaft mit dem Halogen austreten zu lassen und dafür die solidere Verbindung mit dem N-atom einzugehen. Die Frage könnte dann nur durch das Verhalten eines im Py-kern trialkylirten Chinolins entschieden werden.

Allein es ist eine erwiesene Thatsache, dass Basen, welche dem Chinolin sehr nahe stehen, nämlich die Acridine, „wirkliche Ammoniumbasen" bilden. So erhielt Bernthsen aus dem Phenylacridin eine gut krystallisirte Base von der der Formel $C_{19}H_{13}N \,.\, CH_3 \,.\, OH$, welche in ihrer Entstehungsweise und ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel als vollkommenes Analogon zu den aus Chinolinen erhaltenen Ammoniumbasen aufzufassen ist.

Indess kann, wenn wir die Sache von ganz allgemein chemischem Standpunkte aus betrachten, das Verhalten gegen Lösungsmittel bei einer Classificirung niemals von Entscheidung sein. Die oben citirten Claus'schen Sätze widersprechen geradezu den im periodischen System der Elemente ausgesprochenen Principien, sie widersprechen auch einer oft gemachten Erfahrung auf dem Gebiete der organischen Chemie. Es sei hier nur beispielsweise an die Löslichkeitsverhältnisse der Lithiumgruppe und die der Fettsäuren erinnert.

Die aus dem Vorausgehenden nicht zu verkennende Aehnlichkeit des Aethylmethylchinolins mit dem Chinaldin begegnet uns auch in dem Verhalten der beiden Körper gegen Benzotrichlorid bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chinolin. Erhitzt man ein Gemenge gleicher Theile Chinolin und Aethylmethylchinolin mit Benzotrichlorid und Chlorzink, wie es Jacobsen mit einem Gemisch von Chinolin und Chinaldin

versucht, auf 130°, so bekommt man allerdings nur ausgeschiedene Kohle; bei 110° erhält man auf diese Weise gleichfalls keinen Farbstoff. Erhitzt man dagegen das Gemisch von Chinolin, Aethylmethylchinolin und Benzotrichlorid einige Zeit auf 110° und fügt dann Chlorzink hinzu, so wird die Masse rasch dunkelroth und nimmt Syrupconsistenz an. Es entsteht eine Farbbase, die in ihrem Verhalten der von Jacobsen erhaltenen ähnlich ist. —

Bevor ich die Darstellung weiterer Substitutionsproducte von untergeordneter Bedeutung bespreche, soll das Verhalten der Base bei der Oxydation, durch welche ihre Constitution festgestellt worden ist, einer eingehenden Betrachtung unterzogen werden.

Oxydation des Aethylmethylchinolins.

Die Oxydation der Base wurde in ähnlicher Weise wie diejenige des Chinaldins zu Chinaldinsäure mittelst Chromsäure in schwefelsaurer Lösung ausgeführt; entsprechend der längeren Seitenkette wurde nur etwas mehr Chromsäure angewendet.

30 gr. der Base wurden mit 130 gr. Schwefelsäure und 90 gr. CrO_3 versetzt, das Ganze bis zu einem Liter mit Wasser verdünnt und dann auf dem Wasserbade erwärmt. Die Oxydation beanspruchte 3—4 Tage. (Es wurde das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis mit Hilfe von $Hg(NO_3)_2$ in der von Säure und Chromoxyd befreiten Flüssigkeit keine Chromsäure mehr nachgewiesen werden konnte.) Der Geruch nach Essigsäure trat bei der Oxydation stark hervor. Die Reactionsflüssigkeit wurde nach beendigter Einwirkung mit überschüssigem Ammoniak von Chrom befreit. Der Niederschlag musste 3—4 mal mit Wasser ausgekocht werden. Aus den vereinigten Filtraten wurde die Säure auf zweierlei Weise gewonnen. Die eine Methode ist folgende: Das Filtrat wird auf ein kleines Volumen eingedampft und während-

dem so lange mit Kali versetzt, bis die Flüssigkeit eine bleibende, schwachalkalische Reaction zeigt, um so alles Ammoniak zu beseitigen und dadurch eine vollständige Fällung mittelst Kupfernitrat zu ermöglichen. Das Kupfersalz scheidet sich als grüner, selbst in heissem Wasser wenig löslicher Niederschlag aus und ist desshalb leicht rein zu erhalten. Durch längeres Einwirken von Schwefelwasserstoff auf das in kochendem Wasser suspendirte Kupfersalz wird dasselbe vollständig zerlegt. Aus dem Filtrat wird die Säure durch Eindampfen erhalten.

In etwas besserer Ausbeute, doch in weniger reinem Zustande gewinnt man die Säure auf folgende Weise. Man verdampft die mittelst Ammoniak von Chrom befreite Flüssigkeit vollständig bis zur Trockne und entzieht dem Rückstand mittelst absolutem Alkohol die Säure resp. deren Ammoniaksalz. Da sich dieses erst bei längerem Erhitzen auf 100° zerlegt, so muss man aus der eingeengten alkoholischen Lösung durch Zusatz von conc. Schwefelsäure alle Säure freimachen. Ammoniumsulfat scheidet sich aus und die Beendigung der Fällnng wird durch den Nachweis freier Schwefelsäure mittelst frischbereitetem Tropäolinpapier erkannt. Nach dem Verjagen des Alkohols ist man im Besitze von noch etwas braungefärbter Säure. So erhält man aus 10 gr. Base 1 gr. Säure; 4 gr. der Base werden aus dem Chromhydroxydniederschlag wieder zurückgenommen. Aus Wasser krystallisirt die Säure durch langsames Verdunsten in langen farblosen Prismen, die schon in warmer Luft alsbald verwittern; aus warmer, concentrirter Lösung dagegen scheidet sich die Säure in Form eines Kuchens aus, der sich aus lauter Höckerchen zusammensetzt. Aus einem Gemisch von Alkohol und Aether krystallisirt sie theils in langen, elastischen Nadeln, theils in derben, prismatischen Krystallen. Leider war jedoch eine Messung derselben wegen ihrer unvollkommenen Krystallisation nicht möglich. Herr Professor

Haushofer konnte nur constatiren, dass die Säure monoklin krystallisire und in kleinen Krystallen auftrete, an welchen ein Prisma, eine Hemipyramide der positiven Hälfte und die basische Fläche beobachtet worden sei.

Der Schmelzpunkt der auf verschiedene Weise erhaltenen, wiederholt gereinigten Säure liegt stets bei 143°. Schon unterhalb der Schmelztemperatur sublimirt dieselbe. Auf den Schmelzpunkt erhitzt, beginnt auch schon ihre Zersetzung: es entwickeln sich Bläschen von Kohlendioxyd und ein nach Chinaldin riechendes Oel bleibt zurück. War also kein Zweifel mehr, dass die neue Säure durch Oxydation einer Seitenkette entstanden, so belehrte die Analyse, dass die Aethylgruppe oxydirt worden war, während die Methylgruppe unversehrt blieb.

1. 0,3990 gr. lufttr. Säure erlitten über Schwefelsäure einen Gewichtsverlust von 0,0182 gr.;

berechnet für die Formel $C_{11}H_9NO_2 . {}^1/_2 H_2O$	gefunden
H_2O . . . . . 4,59 . . .	4,56 p. Ct.

2. 0,2145 gr. über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergeben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,5555 gr. CO_2, entsprechend 0,1515 gr. C und 0,0950 gr. H_2O, entsprechend 0,01056 gr. H.

3. 0,2505 gr. Substanz lieferten 17,5 cc. N bei 719 mm B und 18° C, entsprechend 0,0190 gr. N.

Berechnet für $C_{11}H_9NO_2$	Gefunden
C . . . 70,59 . . .	70,64 p. Ct.
H . . . 4,81 . . .	4,93 „
N . . . 7,48 . . .	7,58 „

Die Zusammensetzung der vorliegenden Säure muss also durch die Formel $C_{11}H_9NO_2 . {}^1/_2 H_2O$ ausgedrückt werden.

Zur Bestätigung dieses Resultates wurde eine Analyse des Kupfersalzes ausgeführt, welches leicht rein zu erhalten ist.

0,2321 gr. Substanz ergaben 0,0430 gr. Cu_2S, entsprechend 0,0345 gr. Cu.

Berechnet für die Formel $(C_{11}H_8NO_2)_2Cu$	Gefunden
Cu . . . . . 14,56 . . .	14,91 p. Ct.

Die Entstehung der Säure ist demnach zu erklären durch die Oxydation einer Aethylgruppe zur Carboxylgruppe, entsprechend der Gleichung:

$$2\,(C_{10}H_8N)\,(C_2H_5) + 5\,O_2 = 2\,(C_{10}H_8N)\,(COOH) + 2\,H_2O + 2\,CO_2$$

Die vorliegende Säure reagirt schwach sauer, zeigt aber sowohl sauren, wie basischen Charakter Namentlich zeigen ihre Verbindungen mit Basen grosse Beständigkeit.

Das Ammoniak- und Kaliumsalz sind wie die Säure selbst im Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisiren daraus in langen Nadeln. Silbernitrat erzeugt in der Lösung der Säure einen rein weissen, flockigen Niederschlag; welcher sich in der Wärme etwas löst und beim Erkalten in mikroskopischen Prismen wieder ausscheidet. Gegen manche Lösungsmittel, wie Salpetersäure, Ammoniak, unterschwefligsaures Natrium, verhält sich der Niederschlag ganz genau wie Chlorsilber; doch schwärzt er sich am Lichte nicht so rasch wie dieses. Die Verbindungen der Säure mit Blei, Kupfer und Barium sind fast unlöslich, selbst in heissem Wasser; ihre Niederschläge bestehen aus mikroskopischen, wetzsteinförmigen Krystallen. Das Bleisalz löst sich in einem Ueberschuss der Bleizuckerlösung wieder auf und das Kupfersalz, welches in seiner Farbe dem Nickelcarbonat gleicht, ist in Ammoniaksalzen nicht unbeträchtlich löslich. Daher müssen diese entfernt werden, wenn es sich darum handelt, die Säure in Form ihres Kupfersalzes abzuscheiden.

Weniger beständig sind jene Verbindungen, in welchen die Säure als Basis fungirt. Das salzsaure Salz der Säure wird erhalten, wenn man ihre alkoholische Lösung mit con-

centrirter Cl H versetzt und den Alkohol verdunsten lässt. Das so erhaltene Chlorhydrat stellt glänzende wasserhelle Täfelchen von anscheined trikliner Form dar.

Versetzt man die möglichst concentrirte Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid, so erhält man einen orangegelben, aus Nadeln bestehenden Niederschlag, der sich von anderen Platindoppelsalzen durch seine Leichtlöslichkeit im Wasser unterscheidet.

Das schwefelgelbe Pikrat, das man durch Vermischen der wässerigen Lösung der Säure und der Pikrinsäure erhält, hat ein wollähnliches Aussehen und ist im Wasser gleichfalls ziemlich leicht löslich.

Die Säure vereinigt sich auch mit Chromsäure und zwar zu einem anfangs öligen, nach längerem Stehen kryptokrystallinisch werdenden Salz. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung findet eine rasche Zersetzung desselben statt.

Destillation der Methylchinolinameisensäure.

Die vorstehend beschriebene Säure zersetzt sich, wie oben gezeigt wurde, bei höherer Temperatur unter Entwicklung von CO_2 und unter Zurücklassung eines nach Chinolin riechenden Körpers. Für die Feststellung der Constitution des Aethylmethylchinolins, sowie der daraus gewonnenen Säure war es daher von höchstem Interesse, die durch Destillation der letztern gewonnene Base zu untersuchen. Zur Gewinnung derselben wurde die Säure in einem grösseren Fractionskölbchen, dem ein kleineres als Vorlage diente, so lange auf 150—60° erhitzt, bis die Entwicklung von Kohlendioxyd nachgelassen hatte. Nun wurde die Temperatur bis zum Siedepunkt des zurückgebliebenen Oeles gesteigert. Nach zweimaligem Destilliren ging die neue Base hauptsächlich von 249—50° über. Im Rückstand blieb ein braunes Oel, das alsbald zu Nädelchen erstarrte, von deren Untersuchung in-

dess wegen ihrer geringen Menge Abstand genommen werden musste (cfr. B B. XVIII, 1642, Doebner und v. Miller).

Die bei 250 ° siedende Base stellt ein farbloses, nach Chinolin riechendes Oel dar. Durch Vermischen seiner salzsauren Lösung mit Platinchlorid erhält man das in orangegelben Kryställchen sich ausscheidende **Platinchlorhydrat,** welches sich von dem analogen Salz des Chinaldins durch seinen Wassergehalt und seine Krystallform unterscheidet, in ersterem aber mit dem Platinat des Cincholepidins übereinstimmt.

Nachfolgende krystallographische Mittheilung über das beschriebene Platinat verdanke ich der Güte des Herrn Prof. Haushofer.

Fig. 1.

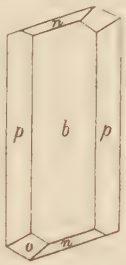
Krystallsystem monosymmetrisch.

$a : b : c = 1{,}2453 : 1 : 1{,}2158$

$\beta = 73° 42'$

Bei langsamer Krystallisation durch Verdunsten gesättigter wässeriger Lösungen bilden sich messbare tafelförmige Krystalle der Combination (Fig. 1) $\infty P\infty (100)$ = a, $\infty P (110)$ = p, $0P (001)$ = c, $P\infty (10\bar{1})$ = r. Aus heiss bereiteten Lösungen durch Erkalten abgeschiedene Krystalle bleiben mikroskopisch und zeigen die Combination $\infty R\infty (010)$ = b, $\infty P (110)$ = p, $0P (001)$ = c mit den unbestimmten Flächen n eines Klinodomas und o einer positiven Hemipyramide (Fig. 2) An den letztern Krystallen wurde die Lage der Auslöschungsrichtungen bestimmt; eine derselben schneidet die Verticalaxe unter 55° (vorn oben).

Fig. 2.



Gemessen:

$(100)(001) = a:c = *73^0 42'$
$(100)(110) = a:p = *50\ 5$
$(100)(10\bar{1}) = a:r = *54\ 4$

Die Analyse des Platinsalzes führte zu der Formel:

$(C_{10}H_9N \,.\, HCl)_2\, PtCl_4 \,.\, 2H_2O$

I. { 1. 0,1948 gr. lufttr. Substanz lieferten 0,0520 gr. Pt
2. 0,2575 gr. „ „ verloren im Trockenschrank bei 100° 0,0132 gr. = H_2O.

II. { 3. 0,2015 g. wasserfreie Substanz ergaben 0,0560 g. Pt

I. berechnet für die Formel $(C_{10}H_9NHCl)_2PtCl_4 \,.\, 2H_2O$		gefunden
Pt	26,59	26,72
H_2O	4,92	5,1

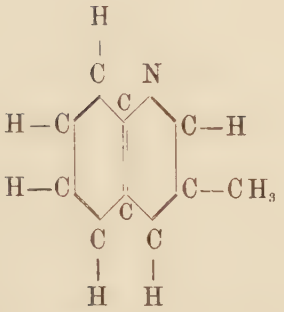
II berechnet für die Formel $(C_{10}H_9NHCl)_2PtCl_4$		gefunden
Pt	27,94	27,78.

Es lag hier also ein Methylchinolin vor, das sich vom α-Methylchinolin in dem Platinsalz und von diesem und dem Cincholepidin durch seinen Siedepunkt unterschied, da derselbe um 10° höher wie der des Chinaldins und um 6° niedriger als jener des Cincholepidins gefunden wurde.

Schon nach rein theoretischen Erwägungen, die weiter unten Platz finden sollen, war es ausserordentlich wahrscheinlich, dass die in Rede stehende Base **β-Methylchinolin** war. Diese Anschauung wurde später auch von Doebner und v. Miller bestätigt, indem diese Forscher jene Base mittelst Chromsäure zu einer Säure oxydirten, welche durch ihre Bildung aus dem β-Aethylchinolin als eine β-Chinolincarbonsäure unzweifelhaft erkannt worden war [1]).

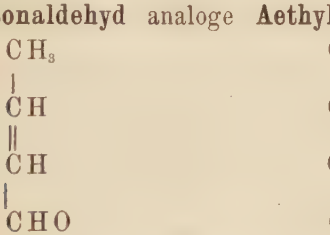
Die Zusammensetzung der erhaltenen Base ist somit durch folgende Formel auszudrücken:

1) B. B. XVIII. 1645.



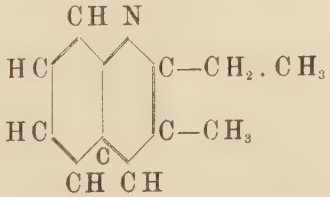
Die Säure muss als eine Methylchinolincarbonsäure und die Base, aus welcher sie entsteht, als ein Aethylmethylchinolin aufgefasst werden. Da die Bildung der Base aus Propionaldehyd durchaus analog derjenigen des Chinaldins aus Acetaldehyd verläuft, so ist es, wie bereits eingangs dieser Abhandlung erörtert worden, sehr wahrscheinlich, dass als Zwischenproduct das dem

Crotonaldehyd analoge **Aethylmethylacroleïn** von Lieben

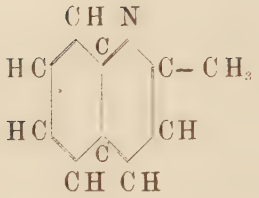


und Zeisel

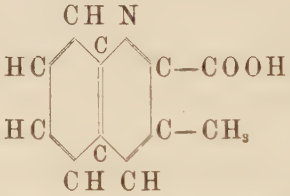
entsteht und dass letzteres mit Anilin sich zu **α-Aethyl-β-methylchinolin**



verbindet, in welchem die Aethylgruppe dieselbe Stellung einnehmen muss, wie die Methylgruppe im Chinaldin,

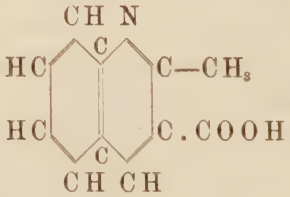


nämlich die α-Stellung, während die Methylgruppe in die β-Stellung tritt. Die durch Oxydation der Aethylgruppe aus der Base entstandene Methychinolincarbonsäure erhält mithin die Formel



und muss, wie nachgewiesen, durch Abspaltung von Kohlendioxyd β-Methylchinolin liefern.

Mit dieser Säure ist isomer die von Paul Friedländer und G. C. Göhring [1]) durch Condensation von O-Amidobenzaldehyd und Acetessigester mit Kali und Verseifen des erhaltenen Esters gewonnene α-Methylchinolin-β-carbonsäure,



welche sich von der von mir erhaltenen Säure durch ihren hohen Schmelzpunkt (234 °), durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser und endlich dadurch unterscheidet, dass sie unter Kohlensäureabspaltung in Chinaldin überzugehen vermag.

[1]) B. B. XVI, 1837.

Reduction des α-Aethyl-β-methylchinolins.
(Darstellung der Tetrahydrobase.)

Die Reduction des Aethylmethylchinolins erfolgt weniger leicht als die des Chinaldins. 10 gr. der Base wurden mit 50 gr. concentrirter Salzsäure und überschüssigem Zinn auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach etwa vierstündiger Einwirkung entstand auf Zusatz von salpetrigsaurem Kalium zu einer Probe der Flüssigkeit nicht die geringste Menge eines Nitrosokörpers. Nach Verlauf von zwei weiteren Stunden war die Hydrobase schon nachweisbar vorhanden. Die Reduction schreitet nun ziemlich rasch voran und ist in etwa 12 Stunden vollendet. Das verschiedene physikalische Verhalten der Zinnchlorürdoppelsalze der Stammbase und der Hydrobase bietet ein Mittel, annähernd die Beendigung der Reaction zu erkennen. Während nämlich das Zinnchlorürdoppelsalz des Aethylmethylchinolins sich in heissem Wasser oder heisser Salzsäure leicht löst und sich beim Erkalten in langen Nadeln daraus abscheidet, stellt die entsprechende Verbindung der Hydrobase in der Hitze ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Oel dar, das sich beim Erkalten zu einem zähen Syrup verdickt. Scheiden sich also beim Erkalten der Reactionsmasse keine Nadeln mehr aus und ist am Boden nur eine honigartige Flüssigkeit bemerkbar, so ist die Reduction jedenfalls ihrem Ende nahe. Man setzt darauf, um sicher zu gehen, das Erhitzen mit Zinn und Salzsäure noch eine Stunde fort Ein Ueberschuss von Zinn ist dabei möglichst zu vermeiden, oder man muss im andern Falle noch so lange mit Salzsäure erhitzen, bis alles Zinn aufgelöst ist; das ölige Zinnsalz haftet nämlich derart am Zinn fest, dass es selbst durch öfteres Auskochen nicht davon befreit werden kann.

Das Reactionsproduct wird mit Wasser verdünnt und daraus mit überschüssigem Aetznatron durch andauerndes

Schütteln der Hydrobase ausgeschieden. Diese wird mit Aether aufgenommen und so nach dem Filtriren, Trocknen mit Aetzkali und Verdampfen die Rohbase gewonnen. Bei diesem Verfahren ist allerdings das mitausgeschiedene Zinnoxydulhydrat hinderlich; allein durch 4—5maliges Wiederholen der Operation lässt sich die Base ohne Verlust gewinnen, was bei der Abscheidung des Zinns mittelst Schwefelwasserstoff nicht möglich ist, da beim Eindampfen des Filtrats Hydrobase frei wird und in nicht unbeträchtlicher Menge entweicht.

Die auf beschriebene Art erhaltene Base geht bei der ersten Destillation von 262—66° über; im Rückstand bleiben geringe Mengen eines schmierigen Oeles. Durch Wiederholung der Destillation wurde die Siedetemperatur der Hydrobase auf 260—62° (B. 718^{mm}) herabgedrückt. Bemerkenswerth ist es, dass die hier vorliegende Hydrobase niedriger siedet als das Aethylmethylchinolin, während doch Chinolin wie Chinaldin, abweichend von der Regel, niedriger als ihre Tetrahydrobasen sieden. Die Hydrobase des Aethylmethylchinolins stellt eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit dar, welche bei —20° zähflüssig, aber nicht fest wird. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{12}H_{17}N$.

I. 0,2227 gr. Substanz lieferten 16,5^{cc} N bei 17° und 719^{mm} B. entsprechend 0,0180 gr. N.

II. 0,1725 gr. Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,5190 gr. CO_2 entsprechend 0,1416 gr. C und 0,1615 gr. H_2O, entsprechend 0,0179 gr. H.

berechnet für die Formel $C_{12}H_{17}N$		gefunden
C	82,28	82,47 p. Ct.
H	9,72	10,03 „
N	8,00	8,12 „

Die Analyse beweist, dass das Aethylmethylchinolin zur Tetrahydrobase reducirt worden ist. In der That zeigt dieselbe auch alle Eigenschaften des analogen Tetrahydrochinal-

dins. Sie zeigt die charakteristischen Reactionen mit Eisenchlorid und verbindet sich mit salpetriger Säure zu einem gelbrothen, öligen Nitrosekörper. Ausserdem liefert dieselbe ganz wie die Hydrobase des Chinaldins mit Benzotrichlorid und $ZnCl_2$ erwärmt (schon bei 50°) eine schöne, dunkelgrüne Farbe, welche Seide und Wolle ähnlich wie das Malachitgrün färbt (vgl. analoge Reaction auf das Aethylmethylchinolin).

Von ihren Salzen ist besonders charakteristisch das

Chlorhydrat, $C_{12}H_{17}N \cdot HCl$.

Uebergiesst man die Hydrobase mit Salzsäure, so erstarrt die Flüssigkeit alsbald zu einer weissen Masse. Das so gebildete Salz löst sich in wenig warmem Wasser auf und krystallisirt daraus in schneeweissen Krystallgruppen, die sich durch die stets radiale Lagerung der Krystallindividuen auszeichnen. Beim Auflösen des Salzes in warmem Wasser macht man die Beobachtung, dass sich jenes zersetzt, indem sich die freie Base auf der Oberfläche des Wassers ansammelt. Diese Zersetzung findet auch schon beim Liegen des Salzes an der Luft statt, was schon daran erkennbar ist, dass dieses intensiv nach freier Base riecht. Es konnten daher nur mit frischbereitetem Salz stimmende analytische Werthe gefunden werden.

0,1272 gr. lufttr. Salz lieferte 0,0860 gr. ClAg, entsprechend 0,02132 gr. Cl

berechnet für die Formel $C_{12}H_{17}N \cdot HCl$		gefunden
Cl	16,77 . . .	16,72 p. Ct.

Die Verschiedenheit der Chlorhydrate der Hydrobase und der Stammbase, des Aethylmethylchinolins, lässt sich zweckmässig benützen, um beide Basen von einander zu trennen (cfr. infr.).

Das **Platindoppelsaz** der Hydrobase wird erhalten, wenn man die kalte, nicht zu verdünnte salzsaure Lösung ihres Chlorhydrats mit Platinchlorid (kein Ueberschuss!) versetzt. Allmählich scheiden sich dann aus der Lösung kleine orange Prismen ab. Bemerkenswerth ist es, dass sich die Lösung des Platinats schon beim schwachen Erwärmen bräunt und bei gesteigerter Temperatur unter Abscheidung brauner Flocken vollständig zersetzt.

Das **Pikrat** erhält man in langen orangegelben Nadeln, wenn man die Alkohol-Lösungen von der Base und Pikrinsäure vermischt.

Nitrosoverbindung des Tetrahydrochinaldins, $C_{12}H_{16}N.NO$.

Dieselbe wird gewonnen, indem man die wässerige abgekühlte Lösung des Sulfats der Hydrobase mit einer Lösung von Kaliumnitrit bis zum Auftreten rother Dämpfe versetzt. Es scheidet sich hiebei ein gelbes Oel aus, welches mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des Aethers über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet wird. Eine vollständige Beseitigung der salpetrigen Säure wird jedoch nur erreicht, wenn man das Oel einige Zeit auf 100° erhitzt. Die Stickstoffbestimmung ergab etwas zu viel N, was vielleicht daher kommt, dass das Product noch Oxyde des Stickstoffs enthielt. Der vorliegende Körper reagirt mit Phenol und Schwefelsäure sehr energisch, indem sich die ganze Masse blau färbt.

Nebenproducte der Darstellung des α-Aethyl-β-methylchinolins.

Bei der Darstellung des Aethylmethylchinolins aus Propionaldehyd treten neben etwas unverändertem Anilin in Folge der reducirenden Wirkung des bei der Reaction ge-

bildeten Wasserstoffs genau die analogen Producte, wie bei der Darstellung des Chinaldins (cfr. Doebner und v. Miller B. B. XVIII. p. 1698) auf, nämlich Monopropylanilin und die vorstehend beschriebene Hydrobase des Aethylmethylchinolins.

1. Monopropylanilin.

Für die Bildung dieses Körpers bei der Darstellung des Aethylmethylchinolins gilt dieselbe Erklärung, welche Doebner und v. Miller für die Entstehung des Aethylanilins bei ihrem Chinaldinprocess gegeben haben. Ein Theil des Propionaldehyds wird durch den bei der Reaction frei werdenden Wasserstoff zu Alkohol reducirt und dieser vermag im Moment der Entstehung schon bei der verhältnissmässig niedrigen Temperatur des Reactionsgemisches unter Mitwirkung der concentr. Salzsäure sich mit Anilin zu Propylanilin zu condensiren.

1. $CH_3 . CH_2 . CHO + H_2 = CH_3 . CH_2 . CH_2OH$
2. $CH_3 . CH_2 . CH_2OH + H_2N . C_6H_5 + HCl =$
$= CH_3 . CH_2 . CH_2 \atop H > N . C_6H_5 . HCl + OH_2$

Die Base wird durch oftmaliges fractionirtes Destilliren des bei 200—220° siedenden Antheils der Rohbase erhalten. Es stellt eine bei 214—16° siedende Flüssigkeit dar, die einen anilinähnlichen Geruch besitzt, aber von Chlorkalklösung nicht gefärbt wird. Versetzt man die verdünnte Lösung des schwefelsauren Salzes mit Kaliumnitrit, so scheidet sich ein gelbes Oel aus, das die Liebermann'sche Reaction zeigt. Das Nitrosoproduct ist nicht für sich, wohl aber mit Wasserdampf destillirbar.

Mit Säuren bildet das Monopropylanilin leicht lösliche Salze.

Versetzt man die Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid, so erhält man gelbbraune Nadeln des Platindoppel-

salzes, welche unter dem Mikroskop als gut ausgebildete, radial gelagerte Prismen erscheinen. Das Präparat ist aber äusserst empfindlich gegen Wärme, unter deren Einfluss es sich rasch bräunt und verharzt wird.

Wird die schwefelsaure Lösung der Base mit Chromsäuremischung zusammengebracht, so färbt sich die ganze Masse sofort schwarz, indem gleichzeitig der unverkennbare Aldehydgeruch auftritt.

Die Analyse bestätigt die Annahme eines Propylanilins.

I. 0,2735 gr. Substanz verbrannten zu 0,8023 gr. CO_2, entsprechend 0,2188 gr. C und 0,2464 gr. H_2O, entsprechend 0,0274 gr. H.

II. 0,1924 gr. Substanz lieferten 18,5^{cc} N bei 19° und 721^{mm} B, entsprechend 0,02032 gr. N.

Berechnet für $C_6H_5N<^{H}_{C_3H_7}$		gefunden
C . . .	80,00	80,00 p. Ct.
H . . .	9,63	10,01 „
N . . .	10,37	10,56 „

Die soeben beschriebene Base wurde früher schon von A. Claus und A. Roques [1]) erhalten. Den Siedepunkt fanden diese Forscher um 1° niedriger (214°).

2. Tetrahydrobase des α-Aethyl-β-methylchinolins.

In geringerer Menge als das Propylanilin entsteht das andere Nebenproduct, die Hydrobase des Aethylmethylchinolins (Sdp. 260—62°). Die Isolirung derselben erfolgte mittelst ihres schwerlöslichen Chlorhydrats auf folgende Weise: Die bei 255—65° siedende Fraction wurde mit der zur Lösung erforderlichen Salzsäure (1 : 5) übergossen und die Lösung über Schwefelsäure gestellt. Nach einiger Zeit hatte

[1]) B. B. XVI, p. 909.

sich das Chlorhydrat ausgeschieden. Durch Abpressen der schmutzigen Krystalle und Umkrystallisiren aus Wasser wurden dieselben rein erhalten. Mittelst Natronlauge wurde aus ihrer wässerigen Lösung die Hydrobase als gelbes Oel gewonnen, das den charakteristischen, angenehmen Geruch des Tetrahydrochinaldins besass. Beim Destilliren ging es bei 260–62° über. Seine Identität mit der direct aus der Base erhaltenen Hydrobase wurde ausserdem durch sein Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure, gegen salpetrige Säure und Eisenchlorid, sowie durch die leichte Zersetzbarkeit seines Platinsalzes und endlich durch die Analyse selbst auf das Deutlichste erkannt.

0,1905 gr. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,5709 gr. CO_2, entsprechend 0,15576 gr. C und 0,1782 gr. H_2O, entsprechend 0,0198 gr. H.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{17}N$		Gefunden
C	82,28	. . . 81,77
H	9,72	. . . 10,39.

Wenn man den Versuch, Propionaldehyd mit Anilin zu condensiren, in der Weise abändert, dass man, statt den Aldehyd zum salzsauren Anilin zu geben, conc. Salzsäure zu dem Gemisch von Aldehyd und Anilin fliessen lässt, so lässt sich die Hydrobase im Reactionsproduct in erheblicher Quantität nachweisen.

Zum Schluss möge noch das Verhalten des Aethylmethylchinolins beim Sulfuriren und Nitriren kurz beschrieben werden.

Sulfosäure des Aethylmethylchinolins.

$C_{12}H_{12}N . SO_3H$.

Werden 10 gr. der Base fünf Stunden lang mit 60 gr. rauchender Schwefelsäure erhitzt, so wird alle Base in Sulfosäure und zwar in die Monosulfosäure übergeführt. Die Reactionsmasse wird in das 5fache Volumen kalten Wassers

gegossen, woraus sich dann nach einigem Stehen fast die theoretische Menge der Sulfosäure ausscheidet. Durch Kochen mit Thierkohle und Krystallisation aus heissem Wasser erhält man die Sulfosäure in kleinen, diämantglänzenden, weissen Prismen, welche dem monoklinen Systeme angehören. Da unter dem Mikroskop verschiedene Krystallformen nicht wahrgenommen werden konnten, so müssen wir einstweilen annehmen, dass nur eine einzige Säure vorliegt. Die Analyse ergab Folgendes:

0,2390 gr. Substanz lieferten 0,2193 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0301 gr. S.

Die Theorie verlangt gemäss der Formel $C_{12}H_{12}N \cdot SO_3H$	gefunden
S 12,80	12,55 p. Ct.

Die Sulfosäure ist in heissem Wasser etwas, in kaltem Wasser äusserst wenig löslich. Mit Ammoniak und Alkalien bildet sie leicht lösliche Salze.

Nitroproducte des Aethylmethylchinolins.

Beim Nitriren verhält sich das Aethylmethylchinolin ähnlich wie das Chinaldin: es bilden sich zwei Mononitroderivate, die ich, weil ihre Constitution noch unbekannt, einstweilen mit α- und β-Nitroaethylmethylchinolin bezeichnen möchte; ersteres entspricht in seinem Verhalten dem Ortho-, letzteres dem Meta-nitrochinaldin [1]).

Die Nitrirung wurde in folgender Weise ausgeführt:

1 Theil der gepulverten Base wird in ein Gemisch von 6 Theilen rauchender Salpetersäure mit ebenso viel concentr. Schwefelsäure eingetragen Hiebei lässt man die Temperatur nicht über 50° steigen. Nach viertelstündigem Stehen giesst man die Reactionsflüssigkeit in das 3fache Volumen Wasser. Hiebei scheidet sich neben etwas Harz auch schon freie Nitroverbindung aus. Bei genügendem Zusatz von kohlen-

[1]) Doebner und v. Miller B. B. 17. p. 1700.

saurem Natron fällt der übrige Theil des α-Nitroproducts in Form eines gelben, krystallinischen Körpers nieder. Aus dem noch starksauren Filtrat erhält man durch weitern Zusatz von Soda den zweiten, den β-Nitrokörper, und zwar ebenfalls in krystallinischer Form. Das Gewicht des rohen α-Products verhält sich zu dem des β-Products nahezu wie 3 : 2. Die Ausbeute kommt der berechneten Menge sehr nahe.

Die beiden Nitrokörper lassen sich vollständig auch dadurch von einander trennen und zugleich reinigen, dass man sie in wenig heissem Alkohol löst und dann erkalten lässt. Hiebei scheidet sich die α-Verbindung alsbald in schönen, grossen, gelben Prismen aus, während die β-Verbindung im Alkohol gelöst bleibt und beim Verdunsten desselben in Form feiner Nadeln auskrystallisirt.

Das (α-) **Mononitro-α-aethyl-β-methylchinolin**
$C_{12}H_{12}N \cdot NO_2 \cdot {}^1/_2H_2O$

krystallisirt, wie gesagt, aus heissem Alkohol in schönen, honiggelben Prismen, welche bei 109—110° schmelzen. Ueber concentrirter Schwefelsäure werden sie matt und erleiden geringen Gewichtsverlust. Der Analyse zufolge hat der Körper die in obiger Formel ausgedrückte Zusammensetzung:

I. 0,8060 gr. verloren über Schwefelsäure 0,0320 gr. H_2O.

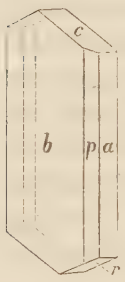
Berechnet für die Formel $C_{12}H_{12}N \cdot NO_2 \cdot {}^1/_2H_2O$	gefunden
H_2O . . . . . 4,04 . . .	3,97 p. Ct.

II. 0,1586 gr. über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab 19,5^{cc} N bei 21° u. 716^{mm} B, entspr. 0,020978 gr. N.

Berechnet für die Formel $C_{42}H_{12}N \cdot NO_2$	gefunden
N 12,96	13,23 p. Ct.

Herr Professor Haushofer hat an den Krystallen Messungen vorgenommen, deren Resultate ich hier folgen lasse:

Kleine unvollkommen entwickelte prismatische Krystalle, welche dem triklinen System angehören. Die Ergebnisse der Winkelmessung sind nicht genug sicher, um der Berechnung der morphologischen Elemente zu Grunde gelegt zu werden.



Gemessene Winkel:

a : p = 121° 8′
a : b = 71 15
a : c = 116 1
a : r = 74 50 (über c)
b : r = 104 34 (oben vorn)
b : c = 91 6
p : c = 110 52

Eine Auslöschungsrichtung auf der Fläche b schneidet die Kante ba′ unter c. 30° oben nach rechts geneigt.

Uebergiesst man das eben beschriebene Nitroproduct mit concentrirter Salzsäure, so löst sich dasselbe auf und beim Verdunsten der Säure scheiden sich wasserhelle Prismen des Chlorhydrats aus. Durch Wasser wird das Salz sehr leicht zersetzt. Darin gibt sich eine grosse Aehnlichkeit zu erkennen, welche zwischen dem Orthonitrochinaldin und dem vorliegenden Nitroderivat besteht.

Sehr beständig ist dagegen das Platindoppelsalz des α-Nitrokörpers. Es krystallisirt beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid sofort aus In heissem Wasser löst es sich in ziemlicher Menge und unzersetzt auf und scheidet sich daraus in hübschen orangegelben Nadeln ab. Das Salz ist wasserfrei und entspricht der Formel $(C_{12}H_{12}N \,.\, NO_2 \,.\, ClH)_2 PtCl_4$.

0,1755 gr. Substanz gaben 0,0400 gr Platin.

Berechnet		gefunden
Pt . .	23,11	22,80

Ebenso ist das gelbgrüne Pikrat und das rothgelbe Chromat beständig.

Das (β-) **Mononitro-α-aethyl-β-methylchinolin** ($C_{12}H_{12}N.NO_2$) wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Feine Nadeln vom Schmelzpunkt 79—80°. Es krystallisirt ohne Wasser und die oben angegebene Formel gründet sich auf nachstehendes Resultat einer Stickstoffbestimmung.

0,1794 gr. Substanz gaben 22,5^{cc} N bei 20° u. 722^{mm} B. entsprechend 0,024027 N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{12}N.NO_2$		gefunden
N	12,96	. . . 13,39

Das Nitroproduct ist in Wasser und Petroläther sehr wenig löslich, dagegen löst es sich mit Leichtigkeit in Alkohol und Aether.

Das (β-) Derivat ist eine weit stärkere Base, als der (α-) Nitrokörper. So ist das salzsaure Salz des ersteren sehr beständig und wird durch Wasser nicht zersetzt. In verdünnter Salzsäure löst sich das Chlorhydrat des (β)-Derivates leichter wie das des (α)-Derivates. Beim langsamen Verdunsten der salzsauren Lösung krystallisirt es in grossen, wohl ausgebildeten Prismen.

Auch in den Platinsalzen unterscheiden sich beide Nitrokörper. Das Platinsalz der β-Verbindung wird erhalten, wenn man das Gemisch einer kalten wässerigen Lösung des Chlorhydrats und einer Platinchloridlösung etwa einen Tag stehen lässt; es scheiden sich hiebei dunkelorange Wärzchen aus. Das einmal ausgeschiedene Salz ist in heissem Wasser sehr schwer löslich und wird durch Kochen der wässerigen Lösung etwas zersetzt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_{12}H_{12}N.NO_2.HCl)_2PtCl_4$.

0,2606 gr. Substanz gaben 0,0684 gr. Platin.

Berechnet	gefunden
Pt . . 23,11	22,79

Auffallend erscheinen bei der Betrachtung der eben beschriebenen Nitroderivate nur ihre verhältnissmässig niedrigen Schmelzpunkte. Sie liegen nämlich tiefer als derjenige des Orthonitrochinaldins (137°) und des Metanitrochinaldins (82°). Diese Abnormität kann nicht auf eine Verunreinigung der Körper zurückgefürt werden, da dieselben alle Garantie für ihre Reinheit bieten.

Mit diesen Resultaten möge die vorliegende Arbeit ihren Abschluss finden.

Führen wir uns die wichtigsten Ergebnisse derselben noch einmal vor Augen, so zeigt sich darin:

1. eine Bestätigung der von Doebner und v. Miller ausgesprochenen Vermuthung, dass alle Körper, die Acroleïnderivate zu bilden vermögen, fähig seien, mit Anilin Chinolinderivate zu erzeugen;

2. ein experimenteller Beweis für die Uebertragbarkeit der durch concentrirte Salzsäure bewirkten Chinaldincondensation Doebner's und v. Miller's auf andere Aldehyde der normalen Reihe (Darstellung des α-Aethyl-β-methylchinolins);

3. das Verhalten des α-Aethyl-β-methylchinolins bei der Oxydation mit Chromsäure und Zerfall der hiebei entstandenen β-Methylchinolin-α-carbonsäure bei der trockenen Destillation in β-Methylchinolin und Kohlendioxyd (Feststellung der Constitution des Aethylmethylchinolins und Darstellung des bis dahin unbekannten β-Methylchinolins);

4. eine Aufklärung der Rolle der bei der Condensation

von Propionaldehyd mit Anilin auftretenden, nicht freiwerdenden Wasserstoffs durch den Nachweis der Reductionsproducte: des Monopropylanilins und Tetrahydroaethylmethylchinolins, welch' letzteres mit dem aus der Base $C_{12}H_{13}N$ durch Reduction erhaltenen Körper identifirt wurde.